

⑨日本国特許庁(UP)

⑪特許出願公開

⑥公開特許公報(A)

昭54-129475

⑫Int. Cl.<sup>9</sup>  
H 05 K 3/14

識別記号 ⑬日本分類  
59 G 4

庁内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)10月6日  
6332-5F

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④プリント回路基板の製造方法

⑮特 願 昭53-36696  
⑯出 願 昭53(1978)3月31日  
⑰発 明 者 高木俊宜  
長岡京市友岡2丁目10-13  
同 西山辰一郎  
横浜市金沢区六浦町4138  
同 内田宇之助  
横浜市神奈川区南神大寺町610  
の1の606

⑱発 明 者 田中順二  
東京都渋谷区松涛1丁目27-1  
⑲出 願 人 住友ベークライト株式会社  
東京都千代田区内幸町1丁目2  
番2号  
同 高木俊宜  
長岡京市友岡2丁目10-13  
同 新技術開発事業団  
東京都千代田区永田町2丁目5  
番2号

明 細 書

1. 発明の名称

プリント回路基板の製造方法

2. 特許請求の範囲

絶縁基板上にニッケル、コバルト、ジルコニウム、パラジウム又はこれらを含む合金の1種を物理的な蒸着法によって蒸着せしめ、更にその上に銅を蒸着する事を特徴とするプリント回路基板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐熱性、耐酸化性、耐腐蝕性に優れたプリント回路配線基板の製造方法に関する。更に詳しくは、絶縁基板上にニッケル、コバルト、ジルコニウム、パラジウム又はこれらを含む合金の1種を物理的な蒸着法を用いて塗面に付着せしめ、更にその上に銅を蒸着する事を特徴とする精密プリント回路基板の製造方法に関するものである。

従来プリント回路基板の製造方法としては、絶縁基板上に銅箔を介して銅箔を蒸着させる方法

が一般的であるが、プリント回路基板の密着性は使用される溶剤系の物理的、化学的性質に依存し、耐熱性、高温使用下における耐酸化性、又プリント回路作成時の耐薬品性等、絶縁基板の特性を十分発揮出来る溶剤系は無く、従って十分に密着性を満足出来るプリント回路基板を得る事は出来なかった。

近年これらの欠点を解決するために、絶縁基板上に銅箔を各種の蒸着法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法又は各種のイオンプレーティング法により蒸着し、プリント回路基板を得る方法が各種提唱されている。これらの蒸着法によって製造したプリント回路基板に於いては、蒸着と銅箔の間に溶剤系が介在しないため、前述の溶剤系に起因する欠点が無く、従って、電気絶縁性、耐電圧等の電気特性が更に優れたプリント回路基板が得られる。

しかしながら蒸着法によって製造したプリント回路基板に於いても、高温使用時には銅の酸化を生じ、蒸着と銅箔との密着強度の低下を起してい

た。又プリント回路作成上必須となるスルーホールメッキや各種メッキを施す際の耐熱性に劣り、剥離が生じ易い欠点があった。

一方、例えば特開昭52-124172号に於いては、ポリイミド基板にニッケル、コバルト及びその合金から選ばれる金属を、主として無電解メッキにより付着せしめ、更にその上に銅を無電解メッキ又は電解メッキにより付着せしめる等により、前述した従来のプリント回路基板の耐熱性、耐酸化性を改善出来る事が述べられている。

しかしながら下地金属を無電解メッキにより付着させる方法では、絶縁基板に実用に通る密着性を保持出来る金属と基板の組合せが非常に少なく、汎用性に大きく欠ける欠点がある。又無電解メッキ工程では、メッキ浴を始めとしてメンテナンス、アタペーターあるいは、これらを混合したキャタリスト、アタセレーター等の組成、pH等が時々刻々変化するため、温度と共に各液の管理を徹底する必要がある。又特開昭52-124172号の記載で示される様に、複雑な基板

- 3 -

数mm以上のエッチングを必要とし、工程が増えるばかりか、この際生じた酸化物は、内装までかなり進行しているため完全に除去する事は難しい。

更に無電解又は電解メッキによって付着させた銅の表面は平滑性に欠けるため、レジストを塗布した際の均一性に欠け、精密パターンを作成する事を困難にしていた。特にプラズマ、ビーム、シミ等を生じた部分では回路の断線等が起りやすい。又、これらの無電解並びに電解メッキ浴中では種々の不純物が混入しているため、得られた金属膜の純度が低く、従って電導効率が低下すると云う欠点があった。

次に物理的な剥離法によって、ニッケル、コバルト並びにその合金から選ばれる金属を第1層として絶縁基板に付着させ、更に銅を無電解又は電解メッキにより付着させる方法では、真空中から液相へ移る際に蒸着した金属膜が大気中にさらされ酸化物等を生じるため、更に銅をメッキする際には、必ずニッケル、コバルト等の膜をエッチングする必要がある。又これら酸化物等は非常に

- 3 -

特開昭54-129475(2)

の剥離処理が必要であると共に、この剥離処理の管理が不十分であるとメッキのムラや腐蝕と力密着不良の問題が生ずる。更に金属イオンを含む液や酸化剤並びに緩衝剤等に使用される有機物の処理が公害上大きな問題点となる。

又、下地金属上に銅を無電解又は電解メッキを施す際には連続的に行なわなければ、大気中で下地金属上に酸化皮膜を形成し、この酸化皮膜は非常に不溶性であるため、更に銅メッキを施しても下地金属との密着性が保たれないと云う欠点がある。たとえ連続的に行うにしても、下地金属のメッキ成分並びに不純物の混入等下地金属の表面状態が影響して、均一な密着性を得る事は難しく、精密パターンを作成した際には密着性に欠ける部分がどうしても存在する。

又、第2層の銅を付着させる方法として無電解又は電解メッキの工程は、いずれも抜却中に於いて行うため、メッキ後必ず銅の酸化防止処理を完全に行う必要がある。この処理を怠ると、レジスト塗布時に於ける剥離原因で酸化物除去のため

- 4 -

不溶性であるため、銅メッキの密着性を上げるには少なくとも数mmはエッチングをする必要がある。従って下地金属の厚みは必然的に数mm以上と云う制約が加わる。しかしながら、厚く付着させるには大きな電力並びにより長い処理時間を要し生産性を低下させる。又数mmをエッチングしても非常に不溶性なこれら酸化物等を完全に除去するのは難しく、精密パターンを作成した際には下地金属との密着性が不十分な部分がどうしても存在していた。

又、第2層の銅を無電解又は電解メッキにより付着させるため、前述の様に付着させた銅の酸化防止処理を行う必要があるが、又、不純物の混入のため電導効率が低下する点、更に平滑性に欠けると云う大きな問題点が存在している。

又、同様な方法として特開昭49-26756号には不導体基体表面に真空蒸着法等により触媒性金属を導膜として付着させた後、この上に無電解メッキを施すことにより、所要厚の金属を付着させる不導体基体の金属化方法が述べられている

- 5 -

が、この方法によりプリント回路基盤を形成しても、前述した様な種々な欠点が生じ、異なるプリント回路基盤を得ることは出来ない。

従って以上の問題を解決の点を改善するために、耐熱性、耐酸化性、耐腐蝕性に優れた複合プリント回路基盤を得る目的で検討を進めた結果、特開昭52-124172号等に見られる様に、絶縁基盤と銅層との間に特定の金属を介在させる事により初期の目的は一応達成出来る事を認め、更に検討を進めた結果、本発明で示す均質で高性能の精密プリント回路基盤の高性能な製造方法を完成するに至った。

即ち本発明は、絶縁基盤上にニッケル、コバルト、ジルコニウム、パラジウム又はこれらを含む合金の1種を物理的な蒸着法により蒸着せしめ、更にその上に銅を蒸着する事を特徴とする精密プリント回路基盤の製造方法である。

以下に本発明を更に詳しく述べる。

本発明に於いては物理的な蒸着法を用いるため、特に絶縁基盤に制約はないが、高温使用目的に適

- 7 -

オンプレティング法ともそれぞれ異なる方法が考慮されているが、その内いずれの方法によっても満足出来ない。以上の蒸着法によって第一層の金属を10Åから100Åまで蒸着せしめる。

更に第二層目金属としては、導電効率、コストの点より、又回路動作上必要な各種ノイズを抑制した際の密着性が優れ、更に下層金属と同様、エッチングが容易に可能であると云う点より、銅を蒸着する。この際高真空内での遠程蒸着ならば一般的に密着力の低い真空蒸着法を用いる事も可能になり、更に一度大気中にさらしても、放電処理等の前処理を行えば十分に密着力は得られる。又前処理を怠って数層を丹れが第一層金属面に付着している状態でも、スパッタリング法やイオンプレティング法の特徴であるイオン bombard で表面が清浄化され、且つ金属間の相互拡散並びに加速電界により大きなエネルギーを持って衝突するため、金属間で合金層を形成し、付着力はその合金の融断強度に等しい程になる。以上の蒸着法を用いて銅を1000Åから10000Åまで蒸着する事

- 9 -

特開昭54-129475

ポリイミド、ポリイミド・アミド、ポリエチレン・テトラフルレート、エポキシ等のフィルムや覆被塗膜並びにアルミナ、ベリリヤ、シリカ等に代表されるセラミックス等耐熱性に優れている絶縁基盤が望ましい。

次にこれら絶縁基盤に蒸着する第一層目金属に關しては、高温使用下での密着強度の低下を防止するため、酸化物の生成が少ない金属で、かつ若干酸化しても絶縁基盤との密着性及び第二層金属との密着性がよい事が必要である。又スルホアルミナや各種ノイズを抑制するために、強酸、強アルカリに耐え、且つ回路作成時にエッチングが容易であると云う特性が必要となる。従って以上の様な要求に適う耐酸化性、耐腐蝕性に優れたニッケル、コバルト、ジルコニウム、パラジウム又はこれらを含む合金の1種を蒸着する。

蒸着法としては高温蒸着、スパッタリング並びにイオンプレティング法等があるが、強固な密着力が得られるスパッタリング法、イオンプレティング法が望ましい。尚スパッタリング法やイ

- 8 -

によって耐酸化性、耐腐蝕性の優れた物質で高性能なプリント回路基盤を得ることが出来る。

以上の様に物理的な蒸着法によって第一層金属並びに第二層金属である銅を蒸着するため、得られた膜は熱電解や電解ノイズで得られる膜に比べ非常に平滑性に優れ、レジスト塗布時のムラがまったく起こらないために、より精密なパターンが製造可能になった。又いずれもドライ雰囲気中で得られるため、銅の酸化防止処理を等に行なう必要がなくなり、工程の低減化につながり、経済的にはエッチング液によるシズ等によって生じていたレジストムラもなくなり、平滑性に合せて精密パターンに選んでいる点が優れた特徴として上げられる。

更に前述した様に金属膜での密着強度に關しては、例えば電解ノイズに於ける付着エネルギーは一般的には $\sim 0.2$  eV程度であり、又スパッタリング法では $1 \sim 10$  eV程度、更にイオンプレティングでは $10 \sim 1000$  eV程度と云う様に格段の差が存在するため、第二層金属と底相

- 10 -

中で付着させる従来法では生じ易かった精密パターン作成時の金属膜での密着不良部分が存在しないため、尚且つ無電解又は電解メッキに於いて含まれる不純物の混入がまったくないため、本発明の手法によって高信頼、高品質のプリント回路基板が製造可能になった。

又、物理的な腐蝕は無公害であるため、設備、立地条件等に制約を受けず、汎用性が非常に優れている点が上げられる。

以上述べたような優れた特徴に加え、更に耐酸化性、耐薬品性に優れた金属を絶縁基板と銅層の間に介在せしめた事により、スループールメッキや各種メッキが可能になり、更に高温使用時の密着強度に関しては被覆層を介する方法や基板に直接銅を蒸着する方法等によって製造したプリント回路基板に比べて格段と低下は少ない。又第一層食肉のいずれも銅に比べ高融点である事から、絶縁基板への付着した際の接合エネルギーも大きく、銅厚減薄の場合に比べ、更に大きな密着強度が得られるため、より均一で精密なパターンが製造

-11-

の厚さとしたものを使用した。尚、第一表中で試料1は、比較例としてエポキシ系接着剤を厚さ50μmのポリイミドフィルムと35μm銅箔の間に介在させたプリント回路基板を示し、試料2は、同じく比較例として厚さ50μmのポリイミドフィルムでイオンブレーティング法を用いて銅を1μm直接蒸着後、電解メッキにより35μmの厚さにしたプリント回路基板を示す。試料3は本実施例によるプリント回路基板を示す。第一表で明らかな様に、本実施例によるプリント回路基板は劣化が著しく少ない事がわかる。

第一表

	試料	密着強度(%)		
		常 温	5 日 後	10 日後
比較例	1	1.0	0.5	0.3
	2	1.1	0.7	0.5
実施例	3	1.4	1.3	1.3

-18-

特開昭54-129475(4)

可能になる。更にレジスト密着後のエッチング工程では、従来通り塩化銅二液がそのまま使用可能であり、従来設備で同様な処理によってプリント配線基板が製造できる等、面々の特徴があり、従来品に比較して信頼性の高い精密プリント配線基板の製造可能になった。

以下実施例により更に詳細に説明する。

#### 実施例1

基板として厚み50μmのポリイミドフィルムに、第一層金属としてニッケルを用い、加速電圧2KVを印加した電流方式のイオンブレーティング法により100Å蒸着後、更にその上に銅を加速電圧2KVを印加した直流方式のイオンブレーティング法を用い1μm蒸着させた。この様に製造したプリント回路基板の高温使用下における密着強度の劣化を第一表に示す。具体的には大気中に於いて130℃の温度に放置した際の密着強度の劣化である。同密着強度の測定はJIS C-6481に準ずるため、実施例1で示す方法により製造後、電解銅メッキにより35μm

-12-

#### 実施例2

基板として厚み75μmのポリエスナルフィルムに第一層金属としてパラジウムを用い、加速電圧4KVを印加した電流方式のイオンブレーティング法により500Å蒸着後、更にその上に銅を加速電圧2KVを印加した熱陰極方式のイオンブレーティング法により5μm蒸着させた。この様に製造したプリント回路基板にフォトリソを塗布後、露光、現像、塩化銅二液によるエッチング等の工程を行う事によって、1mm間隔に32本の回路が存在する精密プリント配線基板が製造出来た。尚この精密回路に於いても、ポリエスナルフィルムとパラジウム並びにパラジウムと銅層との密着性は非常に良好であった。

特許出願人 住友ベークライト株式会社  
高 木 俊 宣  
副技術開発部長

-14-

手 院 補 正 審

昭和54年 6月30日

特許庁長官 殿

1. 事件の概要

昭和53年特許願号 36698 号

2. 発明の名称

プリント回路基板の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

名 称 (214) 佐友ベークライト株式会社

代表取締役 関 白 英 之

4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄。

5. 補正の内容



第一層目の金属上の装着性を与えているため、  
細線は抵抗値が得られずニヒから、低抵抗から  
高抵抗に変更範囲が広い抵抗値を有するプリント  
配線基板が製造可能である。」

以上

特願昭54-129473 (5)

(1) 第14頁下から第15頁上まで行の間に、次の  
語句を加入する。

実施例3。

基板として厚み30μmのポリイミドフィルム  
に第一層金属としてニッケルクロム合金を用  
い、加温電圧2KVを印加して熱陰極方式のイ  
オンアレータインプラメントにより800Åを蒸着後、  
更にその上に銅を加温電圧2KVを印加して熱  
陰極方式のイオンアレータインプラメントにより1μm  
蒸着させた。この様に製造したプリント回路基  
板にレジストを塗布後、第一層、第二層を用時  
にエッチングして必要回路を作り、更に抵抗  
体(第一層)を必要部分の第一層の第二層目  
の銅を蒸着エッチングによって除いた。その結  
果、抵抗体も有するプリント配線基板を得るこ  
とが出来る。尚このプリント配線基板には、導  
電層である第二層目と抵抗層である第一層目の  
装着力が異なるため、加工時にニヒから電  
気的なプリント配線基板が得られる。又基板に